ZUR KENNTNIS
DER
ELEKTROCHEMISCHEN OXYDATION
DER
BENZOL-m- UND BENZOL-p-DISULFOSÄURE

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL
VON

ERNST RICH. HALLAUER
AUS BASEL

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BASEL 1920
GENOSSENSCHAFTS-BUCHDRUCKEREI

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 21. April 1920.

Prof. Dr. W. Matthies,
Dekan.

Einleitung.

Die Arbeiten, die in letzter Zeit in der anorganischen Abteilung der Chemischen Anstalt auf dem Gebiete der elektrochemischen Oxydation aromatischer Körper durchgeführt wurden, zeigen alle als auffallendes Merkmal der Wirksamkeit des anodischen Sauerstoffes den Eintritt von Hydroxylgruppen in den Kern. So isolierten Fr. Fichter und Brunner[1] aus Phenol verschiedene Diphenole. Ebenso haben Fr. Fichter und F. Ackermann[2] bei der Elektrolyse von Phenolen und Kresolen Brenzcatechin und Hydrochinon erhalten. Diese zwei Beispiele geben den Beweis dafür, dass auch aromatische Körper, die schon eine Phenolgruppe enthalten, bei der elektrochemischen Oxydation als Zwischenprodukte vor ihrem gänzlichen Abbau zu Kohlendioxyd und Wasser, Körper mit mehreren Hydroxylgruppen ergeben.

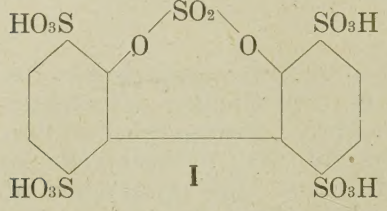
Als Beispiel für den Eintritt von Hydroxylgruppen bei Benzolderivaten, die noch keine solche enthalten, möchte ich die Arbeit von Fr. Fichter und Uhl[3] erwähnen. Diese Autoren haben gezeigt, dass bei der Oxydation von Benzoësäure an der Anode, neben Brenzcatechin und Hydrochinon Hydrochinoncarbonsäure entsteht.

Brenzcatechin und Hydrochinon finden sich also meist als Zwischenprodukte, wenn auch nur in kleinen Mengen.

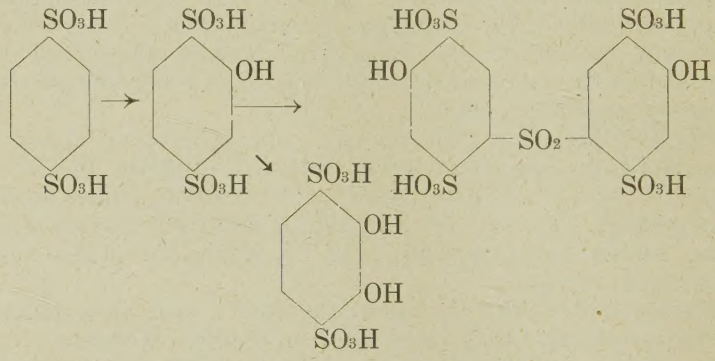
Dass diese mehrfach hydroxylierten Körper aber nicht immer die einzigen Produkte der Oxydation vor dem gänzlichen Abbau sein müssen, zeigen die noch unveröffentlichten Versuche von R. Brändlin bei der Oxydation der Benzol-p-disulfosäure. Statt neben und über die Oxydationsstufe Brenzcatechin hinaus sofort völlig zu Kohlendioxyd und Wasser zu verbrennen, liefert die Benzol-p-disulfosäure als Zwischenprodukt eine relativ beständige Sulfosäure, deren Analysenzahlen mit keinem bereits bekannten Körper in Einklang gebracht werden konnten. Die neue Sulfosäure fällt hauptsächlich dadurch auf, dass Schwefel und Kation in ihren Salzen

[1] Bull. Soc. chim. de France [4] 19; 281 (1916).
[2] Helv. II, 583 (1919).
[3] Helv. III, 22 (1920).

im Verhältnis 5 : 4 stehen. Um nicht allein aus den gefundenen Werten auf die Konstitution schliessen zu müssen, versuchte Brändlin einige Derivate herzustellen, um aus der Reaktionsfähigkeit und den eingetretenen Gruppen Schlüsse ziehen zu können, doch ohne grossen Erfolg. Er kam schliesslich dazu, mehrere Formeln, die im Möglichkeitsbereich der gefundenen Analysenzahlen lagen, aufzustellen:



Er hielt nun auf Grund seiner Beobachtungen Formel II für die beste und stellte als Werdegang dieser Diphenyl-1,1',-sulfon-4, 4',-dioxy-2,5,2',5', tetrasulfosäure aus Benzol-p-disulfosäure folgende, teilweise hypothetische Reihe auf:



Wenn ich von einer Hypothese spreche, so beziehe ich das schon auf sein erstes Zwischenprodukt.

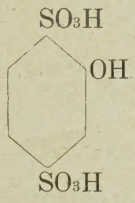
Bei seiner Elektrolyse konnte er gleich am Anfang mit Hilfe von Ferrichlorid eine *Farbreaktion* konstatieren, die unbedingt auf den *Phenolcharakter* des nunmehr angegriffenen Ausgangsmaterials schliessen liess. Da es ihm aber nicht gelang, den Träger dieser Farbreaktion zu isolieren und weil die Farbreaktion *Grün* ergab, so liess sich vermuten, dass die erste Stufe nur äusserst kurze Zeit als Uebergang zu Brenzcatechin, resp. einer *Brenzcatechinsulfosäure* und den weitern in der Reihe angegebenen Produkten bestehen könne. Es kann also nur eine Hypothese die Lücke zwischen den experimentell erbrachten Tatsachen ausfüllen, und da kam in erster Linie die Annahme von *Phenol-p-disulfosäure* in Betracht.

Diese seine Hypothese zu beweisen, stellte ich mir zur Aufgabe.

Gelang es mir, aus der hypothetischen Phenol-p-disulfosäure durch elektrochemische Oxydation das Brändlin'sche Endprodukt herzuztellen, so war damit seine ganze Reihe und die Richtigkeit der angenommenen Formel des Endproduktes bewiesen.

Den Plan zur Erreichung meines Zieles stellte ich auf wie folgt:

1. Synthese der Phenol-p-disulfosäure.



2. Ueberführung der Phenol-p-disulfosäure in das entsprechende Sulfon mit Pyroschwefelsäure.
3. Elektrolyse der Phenol-p-disulfosäure.
4. Darstellung der Brändlin'schen Säure nach seinen Angaben.
5. Vergleich der Brändlin'schen Säure und ihrer Derivate mit der unter 2. und 3. erhaltenen, synthetisch hergestellten Säure resp. ihren Derivaten.

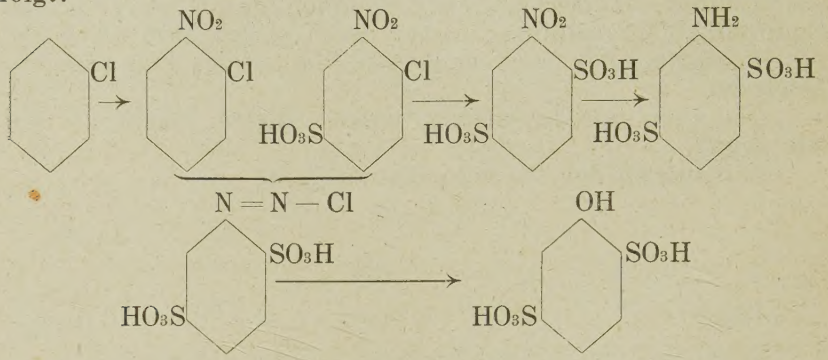
Da die Benzol-p-disulfosäure ein so interessantes Resultat ergab, erschien mir auch die Frage: *„Wie verhält sich die isomere Benzol-m-disulfosäure bei der elektrochemischen Oxydation?* der experimentellen Beantwortung wert. Die Behandlung dieser Frage brachte allerdings keine so beachtenswerten Probleme und Resultate, indem diese Meta-Säure gänzlich zu Kohlendioxyd, Schwefelsäure und Wasser abgebaut wurde.

Zum folgenden Bericht möchte ich bemerken, dass ich keine Zwischenstufe unanalysiert weiterverarbeitete, aber dass ich die Analysenzahlen nicht jedesmal angebe, wenn diese an der betreffenden Literaturstelle bereits zu finden sind. Die angeführten Analysen beziehen sich entweder auf *neue* Stoffe oder sie dienen zu *Vergleichszwecken.*

Ferner beziehen sich die bei den theoretisch berechneten Werten in zweiter Linie angegebenen Zahlen auf meine neu aufgestellte Formulierung des Brändlin'schen Elektrolysenproduktes.

A. Synthese der Phenol-p-disulfosäure.

Die Synthese dieser Säure suchte ich zu erreichen wie folgt:



1. Die p-Chlor-o-nitrobenzolsulfosäure.

Zur Erreichung der ersten, aus *Chlorbenzol* entstehenden Stufe benützte ich die Angaben von P. Fischer[1], wonach die Einführung der *Nitrogruppe* und der *ersten Sulfogruppe* in einer Operation vor sich gehen kann:

100 gr Chlorbenzol werden langsam und unter Umschütteln zu einem Gemisch von 140 gr kristallisierter Pyroschwefelsäure und 140 gr konzentrierter Schwefelsäure gesetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich unter Bildung von p-Chlorbenzolsulfosäure und einer geringen Menge von p-Chlorphenylsulfon, welches sich zum Teil an der Wand des Kolbenhalses in spärlichen Nädelchen vom Schmelzpunkt 172° C. ansetzt. Zur möglichst vollständigen Ueberführung des p-Dichlorphenylsulfons und etwa noch unangegriffenen Chlorbenzols in die p-Chlorbenzolsulfosäure wird noch längere Zeit (nach meinen Erfahrungen 45—50 Minuten) auf dem Wasserbad digeriert, bis eine Probe der Flüssigkeit sich in Wasser klar löst. Alsdann werden langsam und wenn nötig unter Kühlung 280 gr feingepulvertes Bariumnitrat eingetragen. Durch die freigesetzte Salpetersäure wird die p-Chlorbenzolsulfosäure in der Orthostellung nitriert. Ist die Reaktion vorüber, so versetzt man mit Wasser, wobei Wolken von roten Dämpfen entweichen, erhitzt auf dem Wasserbad und treibt durch die Flüssigkeit einen kräftigen Luft- oder Kohlendioxydstrom zur Entfernung der überflüssigen Salpetersäure und der nitrosen Gase, bis Kaliumjodidstärkepapier nur noch eine schwache Reaktion anzeigt.

[1] Ber. **24.** 3188 (1891).

Um so weit zu kommen musste ich jedesmal mindestens 24 Stunden lang erhitzen und den kräftigsten Luftstrom einer voll arbeitenden Wasserstrahlpumpe hindurchsaugen. Ich kochte daher bei späteren Versuchen in offener Schale auf dem Wasserbad unter kräftigem Rühren mit viel rascherem Erfolg.

Man neutralisiert mit Bariumcarbonat, laugt mit Wasser aus und dampft den gelben Auszug zur Kristallisation ein. Das chlornitrobenzolsulfosaure Barium wird von geringen Mengen von Bariumnitrat durch Umkristallisieren gereinigt.

Um diese langwierige und verlustreiche Arbeit zu vermeiden und um sicher ein nitratfreies Präparat zu erhalten, fällte ich das Barium-Ion mit verdünnter Schwefelsäure und dampfte das Filtrat auf dem Wasserbad ein, bis ich keine Nitratreaktion mehr erhielt. Die freie Chlornitrobenzolsulfosäure erhielt ich dann als leicht hygroskopische kristallinische Masse, die ich zur Weiterverarbeitung im Vakuumexsikkator trocknete.

2. Versuche zur Herstellung der Nitrobenzol-p-disulfosäure.

Der Weiterverarbeitung der kontrollierten Chornitrobenzolsulfosäure legte ich die Vorschriften der *Badischen Anilin- und Sodafabrik D. R. P. 77192* zugrunde[1].

Laut Patent wird immer mit Natriumsalzen gearbeitet; das Natrium-Ion aber konnte den Verlauf der nachfolgenden Elektrolyse leicht beeinträchtigen; deshalb wandte ich die entsprechenden *Ammoniumsalze* an.

Ammoniumsulfit stellte ich kurz vor der Verwendung durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eisgekühltes Ammoniak frisch her.

26 gr des Ammoniumsalzes der p-Chlor-m-nitrobenzolsulfosäure, erhalten durch Neutralisieren der freien Säure mit Ammoniumhydroxyd, werden in 50 cm^3 Wasser gelöst und mit 30 gr kristallisiertem Ammoniumsulfit versetzt und 1 bis 2 Stunden am Rückfluss gekocht.

Das Zusammenbringen der Komponenten verursachte sofort eine derart heftige Reaktion, dass das Gemisch teilweise zum langen Kühler hinausschoss, und also eine stärkere Verdünnung angezeigt schien. Das nachher auskristallisierende Produkt konnte durch Einengen der Mutterlauge vermehrt werden. Die Ausbeute schien gut. Durch mehrmaliges Umkristallisieren erhielt ich ein chlor- und sulfatfreies analysenreines Produkt. Quantitative Schwefelbestimmungen nach Pringsheim[2] ergaben aber den unerklärlich niedern Wert von : 13,31 %, wäh-

[1] Frdl. IV 37.
[2] Ber. 41; 4267 (1908).

rend das Salz der erwarteten Nitrobenzol-p-disulfosäure 22,30 % verlangt.

0,2364 gr Substanz gaben 0,2291 gr $BaSO_4$

$C_6H_3(NO_2)(SO_3NH_4)_2$ Ber. S 22,30 %

Gef. S 13,31 %

Da ich ein Gemisch von nitrobenzol-p-disulfosaurem Salz mit unverbrauchtem chlornitrobenzolsulfosaurem Ammonium vermutete, versuchte ich durch erneute Sulfurierung das Gemisch völlig in das disulfosaure Salz umzuwandeln. Das wieder gereinigte Produkt ergab aber innerhalb der möglichen kleinen Fehlergrenze den gleichen Prozentgehalt an Schwefel:

0,2014 gr Substanz ergaben: 0,1947 gr $BaSO_4$

$C_6H_3(NO_2)(SO_3NH_4)_2$ Ber. S 22,30 %

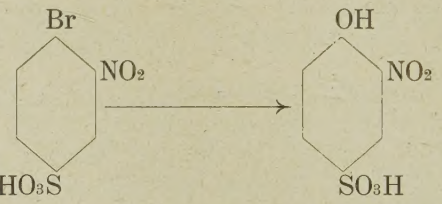
Gef. S 13,28 %

Weitere Versuche unter Variation der Konzentrationen der reagierenden Komponenten zeigten alle denselben oben angegebenen Schwefelgehalt.

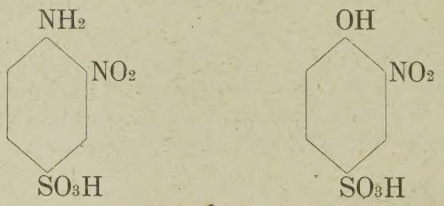
Selbst genau nach Patentvorschrift durchgeführte Versuche mit Natriumsalzen ergaben nur wenig differierende Werte. Diese Konstanz des Schwefelgehaltes bewies, dass hier ein einheitliches Produkt vorliegen musste.

Das Chloratom ist in der Chlornitrobenzolsulfosäure auf jeden Fall ausserordentlich *labil* und wird daher *bei Gegenwart von Alkali sehr leicht durch Hydroxyl ersetzt.*

So erhielt Goslich[1] aus der Bromnitrobenzolsulfosäure mit Kalilauge die Phenolnitrosulfosäure.



Eine analoge Beobachtung machten Nietzki und Lerch[2], die in der Orthonitroanilinsulfosäure mit Kalilauge die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzen konnten und so die Nitrophenolsulfosäure erhielten.

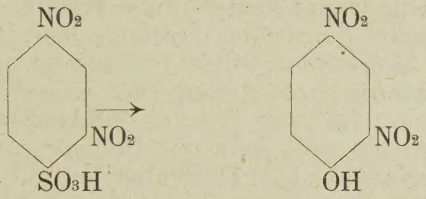


[1] Ann. **180**; 105 (1876).

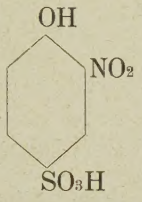
[2] Ber. **21**; 3221 (1888).

Wie es mit dem Austausch von Chlor gegen die Sulfogruppe in Chlordinitrobenzol zu Dinitrobenzolsulfosäure steht, weiss man nicht genau, da auch diese Reaktion nur in einem Patent[1] beschrieben ist.

Sicher ist nur, dass die 1,3-Dinitrobenzol-4-sulfosäure[2] ihre Sulfogruppe leicht gegen Hydroxyl austauscht.



Auf Grund aller dieser Reaktionen konnte ich mein Produkt als die wohlbekannte *Nitrophenolsulfosäure* indentifizieren.



Dadurch fanden nun meine Analysenzahlen sofort ihre Erklärung. Die Nitrophenolsulfosäure, resp. ihr Ammoniumsalz, das ich als Produkt in den Händen hielt, verlangt einen Gehalt an Schwefel von 13,58 % und einen Gehalt an Ammonium von 7,64 %.

0,2133 gr Substanz gaben 0,2090 gr $BaSO_4$

$C_6H_3(OH)(NO_2)SO_3NH_4$ Ber. S 13,58 %
Gef. S 13,47 %

1,0292 gr Substanz verbrauchten 4,2 cm^3 HCl $\frac{n}{1}$

$C_6H_3(OH)(NO_2)SO_3NH_4$ Ber. NH_4 7,639 %
Gef. NH_4 7,61 %

Für mich erhob sich nun die Frage:

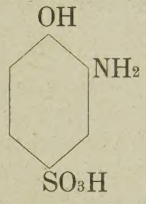
Kann man überhaupt aus Chlornitrobenzolsulfosäure mit Hilfe des erwähnten Patentes die Nitrobenzol-p-disulfosäure erhalten?

Es könnte ja die *Sulfogruppe* wohl an Stelle von Chlor *eingetreten, aber* durch *Alkali* wieder *herausgeworfen worden sein.* Willgerodt[3] hat ein solches Verhalten bei der Pikryl-

[1] D. R. P. 65240, Frdl. III, 41.
[2] Beilst. II 126.
[3] J. pr. [2], 32 117 (1834).

sulfosäure beobachtet, die von Alkali schon in der Kälte in Sulfit und Pikrinsäure zersetzt wird. Er verwandte daher zu ihrer Darstellung aus Pikrylchlorid nicht Natriumsulfit, sondern Natriumbisulfit.

Bis jetzt hatte ich mit den alkalisch reagierenden Neutralsalzen gearbeitet, somit die Bedingungen für den unerwünschten Verlauf im vorhin angegebenen Sinne gehabt. Ich stellte mir also Natriumbisulfit im festen Zustande her, indem ich eine mit schwefliger Säure übersättigte Sodalösung auf dem Wasserbad unter beständigem Einleiten von schwefliger Säure zur Kristallisation und fast zur Trockne eindampfte. Dieses Produkt wurde nun mit dem Salz der Chlornitrobenzolsulfosäure zur Reaktion gebracht. Und tatsächlich erhielt ich ein anderes weisses Produkt, nämlich die *Aminophenolsulfosäure* von der Stellung:



Die reduzierenden Eigenschaften des Natriumsulfites brachten mich in meinem Plan sofort einen Schritt weiter, ohne aber die gewünschte zweite Sulfogruppe einzuführen. An deren Stelle sass wieder eine Hydroxylgruppe.

Sowohl meine Analysenzahlen

0,1986 gr Substanz gaben 0,2170 gr $BaSO_4$
0,2206 gr Substanz gaben 0,2441 gr $BaSO_4$

$C_6H_3(OH)NH_2SO_3Na$ Ber. S 15,18 %
Gef. S 15,01 %
Gef. S 15,24 %

als auch eine nach Jul. Post[1] durchgeführte Indentifizierung bewiesen das.

Da alle hier erwähnten Versuche nicht zum gewünschten Ziele führten, weil ich aber die entstandenen Produkte isolieren und analysieren konnte, komme ich zur Ueberzeugung:

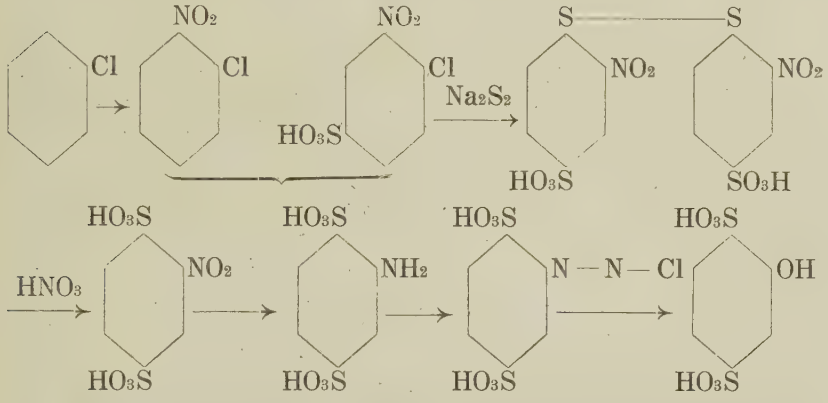
Dass die im D. R. P. 77192 beschriebene Reaktion auf einem Irrtum beruht!

Ich werde weiter unten nochmals darauf zurückkommen.

Da also dieser Plan zur Darstellung von Phenol-p-disulfosäure gescheitert war, galt es weitere Wege zu suchen. Es standen mir nun noch zwei offen.

[1] Ann. **205**, 56 (1880).

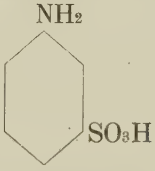
Beim ersten lehne ich mich an die Erfahrungen von Blanksma[1] an. Man würde wie bisher von Chlorbenzol ausgehen, nitrieren und sulfurieren, wie angeführt, sodann die Chlornitrobenzolsulfosäure mit Natriumsulfid in die Diphenyldisulfid-2,2',-dinitro-4,4',-disulfosäure überführen und aus dieser mit Salpetersäure die Nitrobenzoldisulfosäure herstellen, diese reduzieren, diazotieren und verkochen.



Dieser Weg ist nun etwas kompliziert; daher versuchte ich eine andere Lösung der Aufgabe, die einfacher und daher sicherer zum Ziele führt.

B. Herstellung der Phenol-p-disulfosäure.

Als Ausgangsmaterial diente hierbei die Metanilsäure.

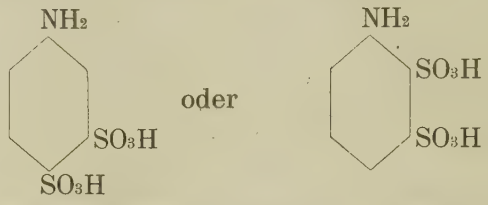


Ich benütze gern den Anlass, um der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel für die freundliche Ueberlassung des Präparates meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

1. G. Schultz[2] arbeitete die Vorschriften von Zander[3] nach, um aus Metanilsäure eine Anilindisulfosäure herzustellen. Zander wiederum stützte sich auf Drebes, der allerdings für sein Produkt eine falsche Konstitution aufstellte, indem

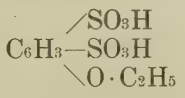
[1] Rec. 20; 128 (1901).
[2] Ber. **31**; 3345 (1898).
[3] Ann. **198**; 21 (1879).

er die zweite Sulfogruppe in Orthostellung zur schon vorhandenen annahm.



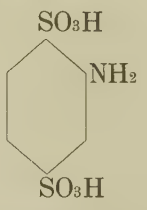
Er glaubte nämlich durch Verkochen der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol die Rückwärtssubstitution durch Wasserstoff herbeigeführt zu haben und sprach das entstandene Produkt als Benzol-o-disulfosäure an.

Zander aber hat gezeigt, dass nicht Rücksubstitution von Wasserstoff, sondern Eintritt einer Oxaethylgruppe stattgefunden hatte, zu



Dadurch wurde aber der Stellungsbeweis für die beiden Sulfogruppen in Frage gestellt.

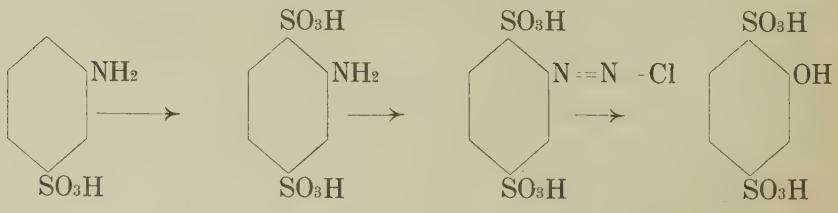
Es war Schultz (s. o.) vorbehalten, Drebes zu korrigieren und die richtige Konstitution aufzuklären. Er ersetzt die Amidogruppe durch Wasserstoff und erhielt nicht, wie nach Drebes anzunehmen wäre, Benzol-o-disulfosäure, sondern Benzol-p-disulfosäure, so dass also die durch Sulfurieren von Metanilsäure erhaltene Anilindisulfosäure die Struktur



haben muss.

Damit war mir der Weg zu meiner Phenol-p-disulfosäure vorgezeichet.

Metanilsäure wird sulfuriert, diazotiert und verkocht.



Da Schultz nach den Vorschriften von Zander gearbeitet hat, so waren diese auch für mich massgebend. Zander führt aus:

„Metanilsäure muss mit schwach rauchender Schwefelsäure 4 Stunden im Oelbad auf 180°C erhitzt werden; nach 2 Stunden ist der grösste Teil der Metanilsäure noch unangegriffen, und erhitzt man 7 Stunden, wie bei der Sulfanilsäure, so ist die Ausbeute an reiner Disulfosäure sehr gering, weil ein grosser Teil weiterzersetzt worden ist. Nachdem man mit Kalk neutralisiert hat und den Kalk wieder mit Alkohol und Schwefelsäure entfernt hat, wird das gut kristallisierende saure Bariumsalz dargestellt, von welchem man etwa eine der angewandten Metanilsäure gleiche Menge erhält."

Es folgen dann einige weitere Angaben über die freie Säure sowie über deren Salze.

Die Angabe „schwach rauchende" Schwefelsäure ist nun eine zu kurze Bezeichnung, die denn auch anfangs Schwierigkeiten bereitete. Ich musste alle drei in Betracht fallenden Variabeln, die Konzentration der Schwefelsäure, bezw. deren Anhydridgehalt, die Temperatur und die Zeit ausprobieren und fand schliesslich die beste Ausbeute an reiner Anilindisulfosäure nach dreistündigem Erhitzen mit einer Schwefelsäure, die 45% freies Anhydrid enthält, bei einer Temperatur von 200°C.

Auch die Vorschriften zur Neutralisation und zur Darstellung des sauren Bariumsalzes ergaben mir nicht direkt analysenreine Produkte. Ich neutralisierte darum sofort mit Bariumhydroxyd, nutschte vom Bariumsulfat ab und halbierte die stark eingeengte Lösung des anilindisulfosauren Bariums. In der einen Hälfte fällte ich das Barium-Ion wieder mit verdünnter Schwefelsäure sorgfältig ohne Säureüberschuss aus, fügte die entstandene freie Anilindisulfosäure zur unberührten zweiten Hälfte und liess das entstehende saure Bariumsalz auskristallisieren.

2. Das analysierte reine Produkt wurde diazotiert. Wie Zander, diazotierte ich mit gasförmiger salpetriger Säure. Diese Methode bot mir den Vorteil, dass keine fremden, schwer entfernbaren Kationen in die Lösung gelangten, was, wie früher bemerkt, im Interesse einwandfreier Beobachtungen bei der Elektrolyse tunlichst zu vermeiden war.

Da ich das Diazoderivat nur als Uebergangsstufe nötig hatte, wurde es sofort weiter verkocht. Dieses Verkochen ging glatt, und aus der leicht gelblichen Lösung versuchte ich, die Phenol-p-disulfosäure durch Kristallisation zu gewinnen. Da sie aber ausserordentlich leicht löslich und hygroskopisch ist,

musste ich auf die Herstellung schöner Kristalle verzichten und die Kristallkruste im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure aufbewahren.

3. Da in der bisher erschienen Literatur wohl über Phenol-o-disulfosäure und Phenol-m-disulfosäure, sowie über deren Salze Angaben vorhanden sind, nicht aber über die nun vorliegende Phenol-p-disulfosäure, kann ich annehmen, dass es mir gelungen ist, *diese Säure zum erstenmal herzustellen* und *die vorhandene Lücke bei den Phenoldisulfosäuren auszufüllen.*

Trotzdem die freie Säure so ausserordentlich zerfliesslich ist, gelang es mir, nach einem ersten misslungenen Versuch, eine Elementaranalyse mit Bleichromat durchzuführen und wenigstens den Kohlenstoff zu bestimmen. Die Bestimmung des Wasserstoffes fiel zu hoch aus, was nach dem Gesagten weiter nicht erstaunlich ist.

0,2730 gr Substanz gaben 0,2819 gr Kohlendioxyd
$C_6H_3(OH)(SO_3H)_2$ Ber. C 28,35 %
Gef. C 28,14 %

0,2000 gr Substanz gaben 0,3671 gr $BaSO_4$
$C_6H_3(OH)(SO_3H)_2$ Ber. S 25,24 %
Gef. S 25,21 %

Zur Herstellung der Barium- und Ammoniumsalze neutralisierte ich die freie Säure mit den entsprechenden Hydroxyden. Ihre Analysenzahlen sind:

Für das *Bariumsalz:*

0,1986 gr Substanz gaben 0,1190 gr $BaSO_4$
$C_6H_3(OH)(SO_3)_2Ba$ Ber. Ba 35,29 %
Gef. Ba 35,25 %

0,2018 gr Substanz gaben 0,2410 gr $BaSO_4$
$C_6H_3(OH)(SO_3)_2Ba$ Ber. S 16,46 %
Gef. S 16,47 %

Für das *Ammoniumsalz:*

0,1996 gr Substanz gaben 0,3198 gr $BaSO_4$
$C_6H_3(OH)(SO_3NH_4)_2$ Ber. S 22,24 %
Gef. S 22,01 %

1,1208 gr Substanz brauchten 7,7 cm^3 HCl $\frac{n}{1}$

$C_6H_3(OH)(SO_3NH_4)_2$ Ber. NH_4 12,52 %
Gef. NH_4 12,39 %

Sowohl die freie Säure als ihr Barium- und Ammoniumsalz geben mit Ferrichlorid eine *schöne rote Farbreaktion,* wobei allerdings das Rot bei der freien Säure viel intensiver ist. Das Verhalten gegenüber Ferrichlorid entspricht dem der

Phenol-o- und Phenol-m-disulfosäuren und ihren Salzen, wodurch also eine Unterscheidung dieser drei Isomere durch Farbreaktion ausgeschlossen ist.

Ich möchte nun hier noch die auffallende Tatsache erwähnen, dass Schultz (s. o.) bei seinen Arbeiten über die eben behandelte Anilin-p-disulfosäure *nichts vom Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik D. R. P. 77192 erwähnt*, das nur die Nitrobenzoldisulfosäure und dann die Aminobenzoldisulfosäure, sowie deren Diazotierbarkeit beschreibt. Hat er übersehen, dass in dem Patent derselbe Körper beansprucht wird, den er bei seinen Versuchen erhielt? Es wäre ihm ein leichtes gewesen, seine Theorie über die Para-Stellung der Sulfogruppen in der Anilin-p-disulfosäure durch Identifizierung seines Produktes mit dem des Patentes zu stützen. Ich vermute deshalb, dass Schultz wohl das Patent kannte, aber auch dessen Irrtum.

Nach dem Patent erhält man eben nicht Anilin-p-disulfosäure, sondern 2-Aminophenol-4-sulfosäure. Die im Patent angegebenen Farben der Azofarbstoffe mit β-Naphtol und Echtrot-C-Säure sind nicht charakteristisch genug, um eine wahre Identifizierung zu erlauben. Ich habe dieselben Kuppelungsversuche mit meinen nach Patentvorschriften erhaltenen Produkten ausgeführt und tatsächlich solche rote Azofarbstoffe erhalten, wie es das Patent angibt, trotzdem ich nicht Anilindisulfosäure benützte, sondern die erhaltene Nitrophenolsulfosäure reduzierte, diazotierte und dann mit β-Naphtol und Echtrot-C-säure kuppelte.

4. Versuche mit Phenol-p-disulfosäure und Schwefelsäure.

Meine nächste Aufgabe war, das Verhalten der gefundenen Phenol-p-disulfosäure gegenüber Schwefelsäuren verschiedener Konzentration zu untersuchen, um die Möglichkeit der Bildung eines Sulfons zu prüfen.

Diese Frage war rasch, wenngleich in unerfreulichem Sinn erledigt, da ich schon bei der Herstellung der freien Säure aus dem Bariumsalz bei einem äusserst kleinen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad beginnende Verkohlung unter Schwefeldioxyd-Entwicklung konstatiert hatte.

Gegenüber konzentrierter und gar rauchender Schwefelsäure, deren Einwirkung ich eigentlich hatte studieren wollen, ist die Phenol-p-disulfosäure schon in der Kälte, beim blossen Stehenlassen, bei längerem Schütteln noch mehr, derart empfindlich, dass ich Versuche in der Wärme, im Interesse des knapp vorhandenen Materials gar nicht wagte.

5. Elektrolyse der Phenol-p-disulfosäure.

Da ich also auf diesem Weg nicht zur verlangten Diphenyl-1,1',-sulfon 4,4',-dioxy 2,5,2',5',-tetrasulfosäure gelangen konnte, schritt ich zur elektrochemischen Oxydation der Phenol-p-disulfosäure.

Mein Glaube an die Brändlin'sche Hypothese von der intermediären Umwandlung in Sulfon war allerdings schon stark ins Wanken geraten, denn wenn bereits die Schwefelsäure derart auf die Säure wirkte, wie musste der als noch energischer bekannte Anodensauerstoff wirken!

Die Elektrolyse des Ammoniumsalzes der Phenol-p-disulfosäure, sowohl in wässeriger als in schwefelsaurer Lösung, bestätigten denn auch mein Misstrauen.

Den Apparat zur Elektrolyse stellte ich mir so zusammen, wie er im hiesigen Laboratorium zu quantitativen elektrochemischen Versuchen allgemein gebräuchlich ist:

Ein starkes Reagensglas, mit Ansatz zum Ableiten der Elektrolysengase, dient als Elektrolysiergefäss, das mit einem Gummistopfen dicht abgeschlossen wird. Durch den Pfropfen sind die zwei Platinstreifen als Elektroden eingeführt, sowie ein Glasrohr, durch welches nach beendigter Elektrolyse Luft durch das Gefäss gesaugt wird, um die letzten Reste der Elektrolysengase zu vertreiben. Die entstehenden Gase werden zuerst durch ein mit Kohlendioxyd gesättigtes U-förmiges Chlorcalciumrohr geleitet, sodann durch einen Liebig'schen Kohlendioxyd-Bestimmungs-Apparat mit nachfolgendem Chlorcalciumrohr, um eventuell aus dem Liebig'schen Apparat mitgerissene Feuchtigkeit wieder aufzufangen, endlich durch ein langes, gerades Chlorcalciumrohr, als Abschluss gegen die Luftfeuchtigkeit für den gewogenen Teil des Apparates.

Die erste Elektrolyse führte ich in wässriger Lösung aus, unter möglichst gleichen Bedingungen wie die Elektrolysen der Benzol-p-disulfosäure, wie ich überhaupt die Bedingungen der Brändlin'schen Arbeiten zugrunde legte.

Da aber bei der ersten Oxydationsstufe, als welche er ja die Phenol-p-disulfosäure ansah, sich wahrscheinlich auch schon freie Schwefelsäure im Elektrolyten gebildet hatte, führte ich die weitern Elektrolysen in schwefelsaurer Lösung aus, und zwar so, dass ich gerade soviel einer titrierten verdünnten Schwefelsäure zusetzte, als die angewandte Phenoldisulfosäure im Maximum entwickeln konnte. Um aber auch unter den durchgeführten Elektrolysen möglichst gleichmässige Bedingungen zu haben, verwandte ich jedesmal $^1/_{100}$ Mol. Ebenso war ich bemüht, bei allen Versuchen die gleiche Zahl Ampère-Minuten

anzuwenden und schaltete deshalb ein Kupfercoulombmeter in den Stromkreis ein.

Zur folgenden Zusammenstellung möchte ich bemerken, dass die angegebenen Prozentwerte sich auf die Maximalwerte, welche die Abbauprodukte Schwefelsäure und Kohlendioxyd erreichen können, beziehen.

Diese Werte sind für Schwefelsäure als Bariumsulfat gerechnet: 4,6685 gr oder als freie Säure 1,9615 gr und für Kohlendioxyd: 2,6403 gr.

$^1/_{100}$ Mol. $C_6H_3(OH)(SO_3NH_4)_2 = 2{,}8827$ gr.

Versuch Nr.	Stromdichte Amp. pro cm^2	Strommenge in Amp.Min.	gr Kohlendioxyd	% Kohlenstoff	gr Bariumsulfat	% Schwefelsäure
I	0,06	580	1,1934	45,2	4,0896	87,6
II	0,06	585	1,2620	47,8	4,3043	92,2
III	0,03	582	0,7894	29,9	2,8291	60,6
IV	0,01	586	0,7604	28,8	2,8057	60,1

Bei Versuch I und II elektrolysierte ich bis zur völligen Wiederentfärbung des Elektrolyten, bei III und IV hielt ich mich an die bei I und II verbrauchte Strommenge.

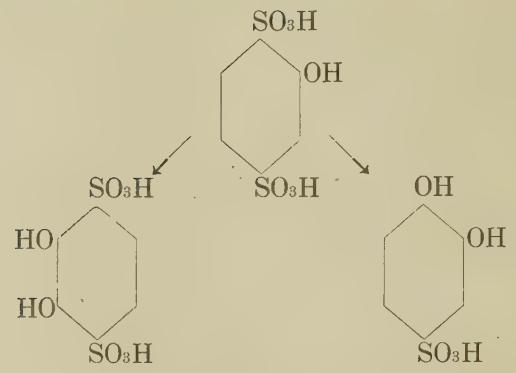
Nach beendigter Elektrolyse verdünnte ich jeweils den Elektrolyten auf 100 cm^3 und benützte je 10 cm^3 zur Bestimmung der vorhandenen Schwefelsäure. Die verbleibenden 90 cm^3 behandelte ich auf dem Wasserbad mit Bariumhydroxyd bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, filtrierte vom Bariumsulfat ab, fällte den Bariumüberschuss mit Kohlendioxyd und engte das Filtrat zur Kristallisation ein.

Von diesem Bariumsalz führte ich je eine Barium- und eine Schwefelbestimmung aus und fand auf Grund der Analysenzahlen, dass nach allen Elektrolysen noch unverbrauchtes Ausgangsmaterial, also Phenol-p-disulfosäure vorhanden war. Ich führe hier nur eine solche Analyse als Beispiel des Verlaufes an:

Ba: 0,2641 gr Substanz gaben 0,1579 gr $BaSO_4$
S: 0,2021 gr Substanz gaben 0,2388 gr $BaSO_4$

$C_6H_3(OH)(SO_3)_2Ba$ Ber. Ba: 35,29 %; S: 16,47 %
Gef. Ba: 35,18 %: S: 16,23 %

Dass der gelbliche Elektrolyt mit Ferrichlorid Grünfärbung ergab, war nach dem bereits in der Einleitung Gesagten nicht besonders auffallend. Es handelt sich entweder um Brenzcatechindisulfosäure oder um einen andern Brenzcatechinabkömmling, z. B. Brenzcatechin-mono-sulfosäure.



Statt also zu der von Brändlin aufgefundenen Di-phenyl-1,1',-sulfon-4,4',-dioxy-2,5,2',5',-tetrasulfosäure zu gelangen, wurde die Phenol-p-disulfosäure glatt zu Kohlendioxyd, Schwefelsäure und Wasser abgebaut.

Das war mir kein unerwartetes Resultat mehr nach den Versuchen mit Schwefelsäure.

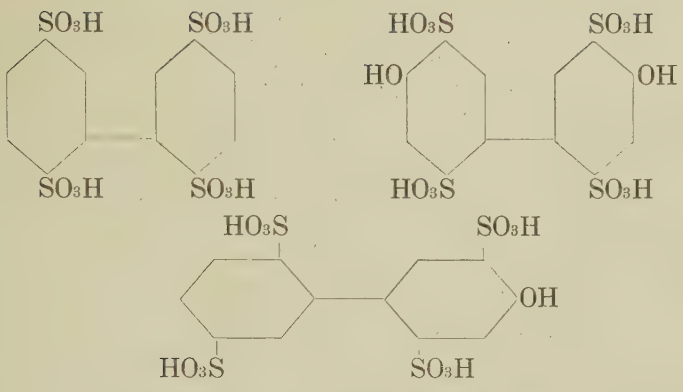
Als auffallend ist dabei die Tatsache hervorzuheben, dass gerade im Gegensatz zu Brändlin die Schwefelsäure in viel reichlicherem Masse entstand als das Kohlendioxyd.

C. Elektrolysen der Benzol-p-disulfosäure.

Statt die Elektrolyse der Benzol-p-disulfosäure nur zu Vergleichszwecken zu wiederholen, war ich durch diese Ergebnisse gezwungen, mich mit der Frage zu befassen: Waren die Elektrolysen, die Brändlin ausgeführt hat und seine Analysenresultate von Zufälligkeiten beeinflusst, hat nur er seine neue Säure erhalten, oder verlaufen alle Elektrolysen der Benzol-p-disulfosäure in derselben Weise?

Meine nächste Aufgabe war darum, den Versuch zur Herstellung der Brändlin'schen Tetrasulfosäure nach seinen Angaben zu reproduzieren.

Dass bei seinen Elektrolysen eine Hydroxylierung eintreten muss, zeigt das Vorhandensein der Brenzcatechin-Farbreaktion. Man könnte aber als erste Stufe statt oder neben der Phenoldisulfosäure an einen Diphenyl- oder Diphenolabkömmling denken; eine weitere Möglichkeit wäre die Annahme eines Mono-oxydiphenyl-derivates.



1. Darstellung der Benzol-p-disulfosäure.

Die Versuche zur Gewinnung dieser Disulfosäure auf elektrochemischem Weg hatten bei Brändlin schlechte Resultate ergeben; deshalb benützte ich auch die Angaben von Behrend und Mertelsmann[1] über die rein chemische Darstellung.

Ich habe bei dieser Sulfurierung des Benzols sehr gute Erfahrungen gemacht mit Quecksilber als Katalysator. Es gelang mir bei Anwendung einer Schwefelsäure, die 25% freies Anhydrid enthält, 80% der Theorie an Disulfosäure zu erhalten. Diese 80% wiederum verteilen sich im günstigsten Falle zu 45% auf die Para-Säure und zu 55% auf die Meta-Säure.

Das Natriumsalzgemisch der Benzol-p- und Benzol-m-disulfosäuren verwandelte ich mit Phosphorpentachlorid in die Chloride. Beim Umkristallisieren der Rohchloride machte ich die unangenehme Erfahrung, dass selbst bei langsamster Abkühlung in einer Kochkiste sich keine Kristalle bildeten, sondern nach längerem Stehen das ganze gelöste Gemisch sich als ölige Masse niederschlug, die braun wurde und an der Luft nicht mehr erstarrte. Um eventuelle Verunreinigungen vom Chlorieren mit nicht ganz einwandfreiem Phosphorpentachlorid zu entfernen, unterwarf ich darum das rohe Gemisch der Säurechloride einer Vakuumdestillation. Die Hoffnung, auf diesem Weg eventuell eine Trennung des Parasäurechlorides (mit Schmelzpunkt 139°) vom Chlorid der Metasäure (Schmelzpunkt 61° C) zu erhalten, erwies sich als falsch. Bei 11 mm Druck schwankte der Siedepunkt zwischen 190° und 195° C. Das Destillat war eine leicht gelbliche, ölige Masse, die beim Reiben mit dem Glasstab rasch erstarrte. Aber auch dieses gereinigte Produkt kristallisierte nur zum Teil aus Benzin. Versuche mit verschiedenen Benzinfraktionen ergaben bald, dass nur die

[1] Ann **378**, 352 (1911).

niedern Fraktionen, bis höchstens 100° C, sich zur Kristallisation eigneten, und auch diese nur bei völligem Feuchtigkeitsausschluss. Bei höher siedenden Fraktionen und bei Gegenwart von Wasser zeigte sich sofort wieder das Oel.

Eine Bestimmung des Chlors im Chlorid zeigte bald, dass meine Befürchtung, es habe bei der Destillation eine teilweise Zersetzung stattgefunden, unbegründet war. Nach Verkochen der Säurechloride mit Natriumhydroxyd konnte ich das Chlor als Silberchlorid bestimmen und fand:

0,3026 gr Substanz gaben 0,4638 gr AgCl

$C_6H_4(SO_2Cl)_2$ Ber. Cl 23,09 %

Gef. Cl 22,84 %

Eine vorläufige Trennung der beiden Chloride wird ja schon dadurch bewirkt, dass bei der vorhergehenden Herstellung der Natriumsalze das Salz der Parasäure aus einer konzentrierten Lösung des viel leichter löslichen benzol-m-disulfosauren Natriums auskristallisiert.

Die exaktere Trennung aber musste doch noch auf Grund der verschiedenartigen Kristallform der zwei Säurechloride, unter der Lupe, rein mechanisch vorgenommen werden. Das Chlorid der Benzol-m-disulfosäure kristallisiert in dünnen, durchsichtigen Blättchen, während das der Benzol-p-disulfosäure in schönen Nadeln kristallisiert.

Das Chlorid der Benzol-p-disulfosäure wurde, nach jeweils kontrolliertem Schmelzpunkt (139° C), im Bombenschüttelofen mit wenig Wasser, bei 140° C in 4 Stunden verseift. Die frei gewordene Salzsäure wurde durch wiederholtes Eindampfen auf dem Wasserbad entfernt und die freie Disulfosäure durch Neutralisieren mit Ammoniumhydroxyd in das Ammoniumsalz verwandelt.

2. Bei den nachfolgenden Elektrolysen hielt ich mich streng an die Brändlin'schen Angaben.

Ich habe schon bei Beginn meiner Untersuchungen über die elektrochemische Oxydation diese gleichen Elektrolysen ausgeführt; die Resultate entsprachen denen, die Brändlin erhalten hatte. Da aber jetzt mein Glaube daran wankte, so waren diese erneuten Elektrolysen nicht nur eine Reproduktion der Brändlin'schen, sondern auch eine Kontrolle meiner eigenen.

Der Elektrolysierapparat war der schon beschriebene.

Der Elektrolyt bestand beispielsweise bei einem derartigen Versuch aus 2,7425 gr benzol-p-disulfosaurem Ammonium, gleich $^1/_{100}$ Mol. in 20 cm^3 Wasser gelöst. Die Elektroden waren Platinblechstreifen mit einer benetzten Fläche von 10 cm^2. Stromstärke 0,66 Amp., Stromdichte an beiden Elektroden also 0,066

Amp. pro cm^2. Das Elektrolysiergefäss stand in einem Glasstutzen mit fliessendem Wasser als Kühlung. Gemäss Brändlin wurde nach Verbrauch von 220 Farad pro Mol. also beim Aufhören der Kohlendioxydentwicklung unterbrochen. Der Kohlendioxydapparat zur Wägung gebracht, ergab eine Gewichtszunahme von 0,8433 gr. Die Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat ergab 0,7651 gr $BaSO_4$, also 0,3215 gr Schwefelsäure.

Berechnet man den Prozentwert dieser Zahlen, so zeigt sich, dass nur 31,94% des Gesamtkohlenstoffes als Kohlendioxyd vorhanden waren und nur 16,39% des Gesamtschwefels als freie Schwefelsäure.

Diese Zahlen decken sich beinahe vollkommen mit den Brändlin'schen.

	Brändlin	Neu gef.
Elektrolysiertes Salz:	1,36 gr	2,7425 gr
Schwefelsäure:	16,46%	16,39%
Kohlendioxyd:	31,88%	31,94%

Auffallend ist dabei das Verhältnis von Schwefelsäure zu Kohlendioxyd, das auf eine besondere Reaktion deutet.

Der durch Zusatz von Bariumhydroxyd schwach alkalisch gemachte Elektrolyt wurde so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis kein Ammoniak mehr entwich. Nach Ausfällen des Ueberschusses von Bariumhydroxyd mit Kohlendioxyd wurde zur Kristallisation eingeengt.

Zur präparativen Elektrolyse, bei der es mir also nicht auf quantitative Messungen ankam, benützte ich an Stelle des wenig fassenden Apparates, wie er früher beschrieben wurde, den sog. Wehrlin'schen[1] Elektrolysierapparat, ohne dessen Gasableitungsrohre.

Der Apparat besteht aus zwei kreisrunden, als Elektroden dienenden Platinblechen. Diese Bleche sind Abschlussflächen eines als Elektrolysierkammer dienenden Glasringes auf der einen Seite und auf ihrer andern Seite von je einem als Kühlkammer dienenden weitern Glasring. Diese zwei, die Elektrolysierkammer einbettenden Kühlkammern sind gegen aussen durch je eine Eisenplatte abgeschlossen und werden von beständig fliessendem Wasser durchlaufen. Der ganze Apparat wird durch die mit Schrauben zusammengepressten Eisenplatten gehalten.

Nach der vorgeschriebenen Anzahl Farad, 220 pro Mol., wurde der Elektrolyt gleich aufgearbeitet wie nach dem quantitativen Elektrolysen.

[1] Zeitschr. f. Elektrochemie **3**; 450 (1896).

Hierbei zeigten sich dieselben Erscheinungen, die Brändlin schon so viel zu schaffen machten. Immer wieder schied sich Bariumcarbonat ab. Aber meine Bariumbestimmungen blieben dann doch längere Zeit auf einem konstanten Gehalt stehen.

0,2319 gr Substanz gaben 0,1428 gr $BaSO_4$ = 36,24 %
0,1998 gr Substanz gaben 0,1235 gr $BaSO_4$ = 36,37 %

Nach längerem Stehen schied sich aber doch wieder Bariumcarbonat ab. Um nun diesem Uebelstand gründlich abzuhelfen, gab ich etwas, aus dem Bariumsalz hergestellte freie Säure bei, deren Menge ich im Verlauf meiner Versuche bis auf 10 % steigerte. Daraufhin sank der Bariumgehalt plötzlich auf die von Brändlin angegebenen Werte.

0,1890 gr gaben 0,1054 gr $BaSO_4$

$C_{12}H_6O_{16}S_5Ba_2$ Ber. Ba 32,59 % (Brändlin)
$C_{12}H_4O_{16}S_5Ba_2$ Ber. Ba 32,77 %
Gef. 32,82 %

Ich bemerke hier, dass sich meine Analysenzahlen immer auf die kristallwasserfreien, wenn möglich bei 200° Celsius getrockneten Salze beziehen. Bei den später folgenden Zahlen des Ammoniumsalzes der Brändlinschen Säure wird von dieser Regel abgewichen, weil das Salz schon bei 175° sich zu zersetzen begann. Die Trocknungstemperatur wurde dort nicht über 150° Celsius gesteigert.

Der nach Pringsheim bestimmte Schwefelgehalt ergab zu mehreren Malen dieselben Werte.

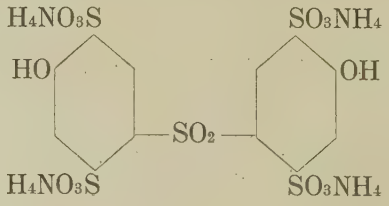
0,2064 gr Substanz gaben 0,2834 gr $BaSO_4$

$C_{12}H_6O_{16}S_5Ba_2$ Ber. S 19,06 % (Brändlin)
$C_{12}H_4O_{16}S_5Ba_2$ Ber. S 19,12 %
Gef. S 18,86 %

Diese Zahlen aber sind eine Bestätigung der Brändlinschen Analysen. Es ergeben sich daraus die gleichen Verhältnisse von Barium zu Schwefel, nämlich auf 5 Atome Schwefel kommen 2 Atome Barium.

Sind die Zahlen beim Bariumsalz in diesen Verhältnissen vorhanden, so sollten sie beim Ammoniumsalz, wollte man die Brändlin'sche Formel zugrunde legen, das Verhältnis von 4 Ammoniumatomen zu 5 Schwefelatomen ergeben.

Das bei 150° getrocknete, wasserfreie Salz erfüllte auch diese Forderung.



0,2040 gr Subztanz gaben 0,3717 gr $BaSO_4$

$C_{12}H_{22}O_{16}S_5N_4$ Ber. S 25,10 % (Brändlin)
$C_{12}H_{20}O_{16}S_5N_4$ Ber. S 25,19 %
Gef. S 25,03 %

1,6400 gr brauchten 5,26 cm^3 HCl $\frac{n}{1}$

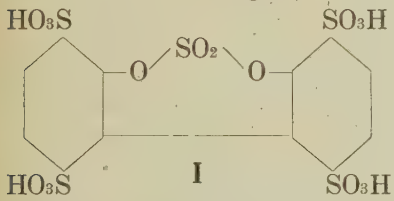
$C_{12}H_{22}O_{16}S_5N_4$ Ber. NH_4 11,31 % (Brändlin)
$C_{12}H_{20}O_{16}S_5N_4$ Ber. NH_4 11,34 %
Gef. NH_4 11,70 %

Damit ist von neuem bewiesen, dass das Brändlin'sche Elektrolysenprodukt, eine Substanz mit den oben angegebenen Analysen- und Verhältniszahlen, tatsächlich existiert, nicht aber die Richtigkeit seiner Konstitutionsformel.

Da die Elektrolysen der Phenol-p-disulfosäure als unzweideutiges Ergebnis den völligen Abbau zu Kohlendioxyd, Schwefelsäure und Wasser ergaben, so bleibt die Formel der Tetrasulfosäure immer noch fraglich.

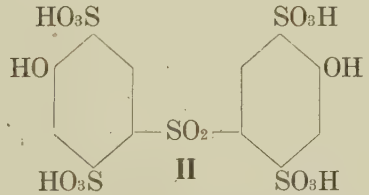
D. Versuche zur Aufklärung der Konstitution.

Vergleichen wir die zwei Möglichkeiten der Konstitution, die Brändlin angibt,



I

$C_{12}H_8O_{16}S_5$



II

$C_{12}H_{10}O_{16}S_5$

und sehen wir uns die Argumente an, die ihn dazu brachten, sich für Formel II zu entscheiden.

Er glaubte aus seinen Versuchen auf einen phenolartigen Charakter der Tetrasulfosäure schliessen zu müssen.

1. Sein wuchtigster Grund für das Vorhandensein von Phenolhydroxylen ist die Kuppelungsfähigkeit seiner Säure mit Diazokörpern. Ich habe auch diese Versuche wiederholt, mit dem anfänglich gleichen Resultat wie er. Er hatte als Diazokomponente das p-Nitranilin gewählt, das aber sehr schwierig zu diazotieren ist. Nachdem ich nach den Vorschriften von Möhlau und Bucherer[1] das p-Nitranilin richtig diazotiert hatte, war die Kuppelungsfähigkeit mit Brändlins Säure verschwunden; *sein Versuch beruht auf einem Irrtum.*

[1] Chemie der Farbstoffe.

Ich löste 10 gr p-Nitranilin in 17 cm^3 konzentrierter Salzsäure und 13 cm^3 Wasser im Kolben auf dem Wasserbad. Diese Lösung gab ich zu einer Lösung von 8 gr Natriumnitrit in 70 gr Eis unter Rühren hinzu und erhielt auf diesem umgekehrten Diazotierungsweg das richtige Diazoprodukt, das nun nicht mehr mit Brändlins Elektrolysenprodukt kuppelte. Dieses Argument für das Vorhandensein von Phenolhydroxylen fällt also dahin.

2. Eine weitere Bestätigung des Fehlens von Phenolhydroxyl erhielt ich dadurch, dass Versuche, die Tetrasulfosäure zu bromieren, nicht gelangen, vermutlich weil eben keine Hydroxylgruppen vorhanden sind. In Brändlins Bericht findet sich kein solcher Versuch.

Obermiller[1] schreibt über Phenolsulfosäuren: „Bekanntlich werden Phenole wie Aniline bei der Behandlung mit Halogenen ganz allgemein in ihre 2-, 4-, 6-Trihalogenderivate umgewandelt, wobei die in den betreffenden 2-, 4- oder 6-Stellung befindlichen Sulfoxylgruppen in Form von Schwefelsäure herausgedrückt werden."

Wären in der Brändlin'schen Säure tatsächlich Hydroxylgruppen vorhanden, so wären zum mindesten die dazu freien Ortho-Stellungen angegriffen worden, wenn nicht gar Sulfogruppen herausgeworfen worden wären.

3. Beobachtungen bei der Herstellung des Bariumsalzes der Benzol-p-disulfosäure, die auch das langwierige Abscheiden von, wenn auch sehr kleinen Mengen, Bariumcarbonat zeigten, bewiesen mir, dass man aus dieser Tatsache nicht auf Salzbildung mit Phenolhydroxylen schliessen darf, ja sie liessen sogar die Vermutung aufkommen, es könnte das Brändlin'sche Salz nur unverbrauchtes Ausgangsmaterial gewesen sein.

Dagegen aber sprachen die konstanten Verhältniszahlen von Barium und Schwefel, sowie von Ammonium und Schwefel, die durch erneute Analysen, sowohl der fraglichen Salze als von benzol-p-disulfosauren Salzen bestätigt wurden.

Analysen des Brändlin'schen Produktes:

Bariumsalz:

0,1890 gr Substanz gaben 0,1054 gr $BaSO_4$

$C_{12}H_6O_{16}H_5Ba_2$ Ber. Ba 32,59 % (Brändlin)

$C_{12}H_4O_{16}S_5Ba_2$ Ber. Ba 32,77 %

Gef. Ba 32,82 %

0,2064 gr Substanz gaben 0,2834 gr $BaSO_4$

$C_{12}H_6O_{16}S_5Ba_2$ S 19,06 % (Brändlin)

$C_{12}H_4O_{16}S_5Ba_2$ Ber. S 19,12 %

Gef. S 18,86 %

[1] Ber. **42**; 4361 (1909).

Ammoniumsalz:

1,6400 gr Substanz brauchten 5,26 cm³ HCl n/1

$C_{12}H_{22}O_{16}S_5N_4$ NH_4: 11,31 % (Brändlin)
$C_{12}H_{20}O_{16}S_5N_4$ Ber. NH_4 11,34 %
Gef. NH_4 11,70 %

0,2040 gr Substanz gaben 0,3717 gr $BaSO_4$

$C_{12}H_{22}O_{16}S_5N_4$ S 25,10 % (Brändlin)
$C_{12}H_{20}O_{16}S_5N_4$ Ber. S 25,19 %
Gef. S 25,03 %

Analysen der *Benzol-p-disulfosäure*

Bariumsalz:

0,2166 gr Substanz gaben 0,1342 gr $BaSO_4$

$C_6H_4O_6S_2Ba$ Ber. Ba 36,78 %
Gef. Ba 36,45 %

0,2263 gr Substanz gaben 0,2775 gr $BaSO_4$

$C_6H_4(SO_3)_2Ba$ Ber. S 17,17 %
Gef. S 16,84 %

Ammoniumsalz:

1,6038 gr Substanz brauchten 10,83 cm³ HCl n/1

$C_6H_4(SO_3NH_4)_2$ Ber. NH_4 13,25 %
Gef. NH_4 12,84 %

0,2144 gr gaben 0,3592 gr $BaSO_4$

$C_6H_{12}O_6S_2N_2$ Ber. S 23,55 %
Gef. S 23,01 %

Auch ergaben Kristalle von benzol-p-disulfosaurem Barium, die aus einer sauren Mutterlauge, analog den Versuchen beim Brändlinprodukt, auskristallisierten, einen mit der Theorie übereinstimmenden Bariumgehalt, sowohl als einen Schwefelgehalt, der innerhalb der Analysenfehler mit der Theorie übereinstimmt.

0,1568 gr Substanz gaben 0,0962 gr $BaSO_4$

$C_6H_4(SO_3)_2Ba$ Ber. Ba 36,78 %
Gef. Ba 36,24 %

2008 gr Substanz gaben 0,2532 gr $BaSO_4$

$C_6H_4(SO_3)_2Ba$ Ber. S 17,17 %
Gef. S 17,32 %

4. Da ich vom Bariumsalz der zu untersuchenden Säure ausserordentlich schöne, grosse, plattenförmige Kristalle erhielt, die durchsichtig und ziemlich widerstandsfähig sind, konnte ausserdem ein direkter kristallographischer Vergleich mit den Kristallen des benzol-p-disulfosauren Bariums durchgeführt werden.

Die Kristalle des benzol-p-disulfosauren Bariums haben eine Auslöschungsschiefe von 10° mit deutlich sichtbarer prismatischer Ausbildung, während die grossen Kristalle des Brändlin'schen Bariumsalzes eine Auslöschungsschiefe von 27° haben. Trotzdem die beiden Kristallarten vielleicht demselben System angehören, berechtigen die Differenzen zu der Behauptung, es seien zwei verschiedene Substanzen.

5. Gegen die Anwesenheit von Phenolhydroxylen spricht im weitern, dass die von einem Phenol erwartete Ferrichlorid-Farbreaktion, welche Farbe auch eintreten möge, nicht beobachtet werden konnte, weder bei der freien Säure, noch bei den Salzen. Brändlin schreibt selber, dass er nur eine solche Farbreaktion finden konnte, wenn er mit gutem Willen an den Versuch herantrat.

6. In seiner Begründung der Formel II (siehe oben) führt Brändlin Verseifungsversuche mit Salzsäure an, die durch ihr negatives Ergebnis seine Theorie der Formel II stützten und ebenso entschieden gegen Formel I sprachen. Ich habe auch diese Versuche wiederholt. Solange ich nur mit konzentrierter Salzsäure am offenen Rückfluss kochte, erhielt ich auch keine grösseren Mengen abgespaltener Schwefelsäure. Da ich diese negativen Ergebnisse mit der abnehmenden Konzentration der angewendeten Salzsäure erklärte, machte ich schliesslich Versuche im Bombenrohr im Schüttelofen. Ein Versuch mit dem Bariumsalz ergab nach zweistündigem Schütteln bei 100° C:

1,0922 gr Substanz gaben 0,1540 gr $BaSO_4$ oder 0,0647 gr abgespaltene Schwefelsäure. Wenn aber eine der 5 Sulfogruppen abgespalten worden wäre, hätte ich 0,1278 gr Schwefelsäure oder 0,3041 gr Bariumsulfat erhalten müssen. Immerhin ergab dieser Versuch doch einen bedeutend höheren Betrag, als die Versuche im offenen Kolben. Dieser höhere Wert veranlasste mich nun, einen weitern Versuch im Bombenrohr zu unternehmen. Ich benützte diesmal das Ammoniumsalz und schüttelte vier Stunden bei 200° C. Dieser Versuch ergab einen noch höhern Wert an abgespaltener Schwefelsäure, 1,3864 gr Substanz gaben 0,3795 gr $BaSO_4$ oder 0,1628 gr Schwefelsäure.

Leider fehlte es mir an weiterem Material, um diese Verseifungsversuche noch zu verfolgen. Immerhin berechtigen schon die zwei letzten Ergebnisse zur Behauptung, dass eine Gruppe vorhanden sein muss, die durch konzentrierte Salzsäure abgespalten wird.

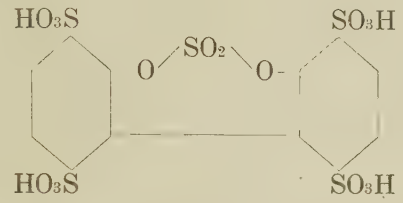
E. Folgerungen.

Auf Grund aller erwähnten Versuche mit ihren Resultaten komme ich zur Ansicht:

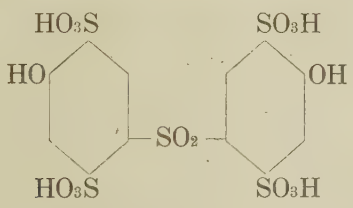
Bei der Elektrolyse der Benzol-p-disulfosäure entsteht, als gegen den anodischen Sauerstoff widerstandsfähigerer Körper ein Produkt, dessen Bariumsalz das Verhältnis von 2 Barium- zu 5 Schwefel-Atomen und dessen Ammoniumsalz das Verhältnis von 4 Ammonium-Gruppen zu 5 Schwefel-Atomen aufweist und dem die empirische Formel

$$C_{12}H_8O_{16}S_5$$

zukommt. Die Konstitution denke ich mir durch Brändlins Formel I ausgedrückt.



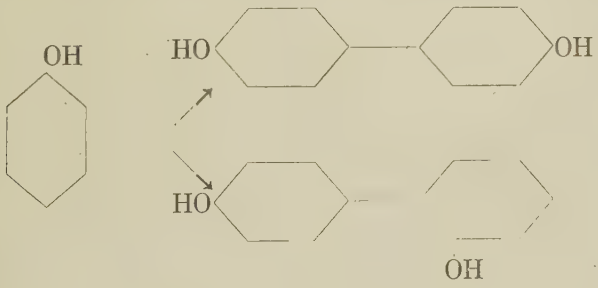
Sie unterscheidet sich von der von Brändlin empfohlenen Formel



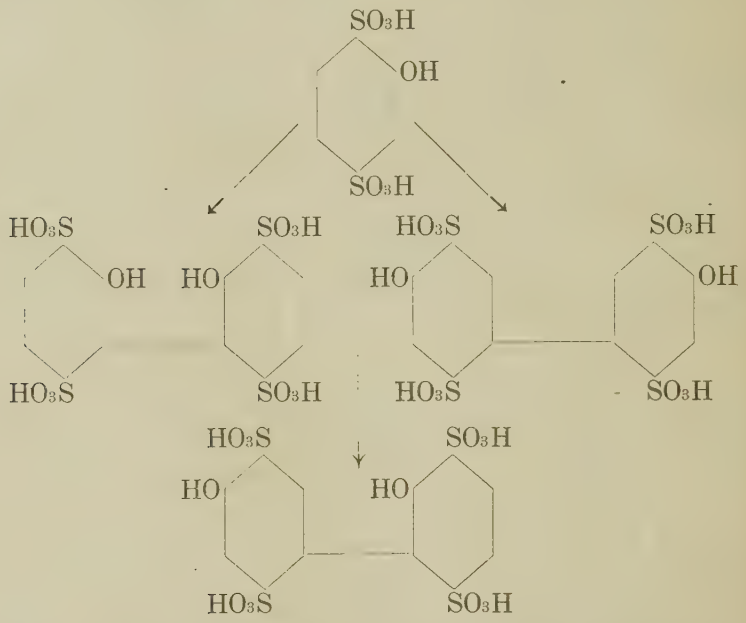
$C_{12}H_{10}O_{16}S_5$

durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen. Ich denke dabei an eine Entstehung aus einem Diphenol.

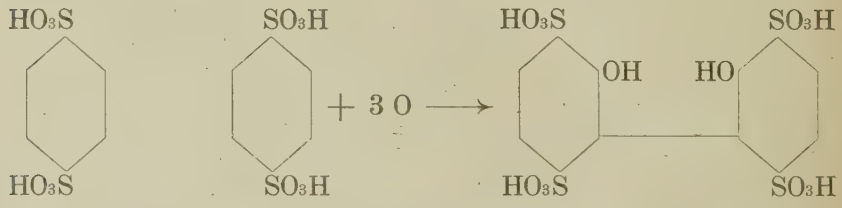
Allerdings stösst man hier auf eine gedankliche Schwierigkeit. Wir wissen vom Phenol, dass es bei der elektrochemischen Oxydation verschiedene Diphenole liefert:



Man sollte nun erwarten, dass ganz analog auch Phenol-p-disulfosäure Diphenole liefern kann.



Aber die Phenol-p-disulfosäure gab ja nur Kohlendioxyd und Wasser und Schwefelsäure, keine *isolierbaren* Zwischenprodukte. So wird man zur Annahme gedrängt, dass die Benzol-p-disulfosäure nur bei gleichzeitiger Hydroxylierung und Kernverknüpfung die Diphenoltetrasulfosäure liefern könne, was im Widerspruch mit dem Verhalten von Benzol und Phenol stünde.



Dieses Diphenol, als erste Oxydationsstufe der Benzol-p-disulfosäure, unterliegt seinerseits einer Veresterung durch die Schwefelsäure, die aus einem weitern Teil der Benzol-p-disulfosäure entsteht.

Das würde das auffallende Verhältnis von 16 % Schwefelsäure und 31 % Kohlendioxyd bei der Elektrolyse erklären.

Da damit Ringbildung verknüpft ist, würde die Widerstandsfähigkeit des Körpers gegen die Weiteroxydation erklärt.

Diese Konstitution würde auch das Versagen der Bromierungsversuche, sowie die Unfähigkeit zu kuppeln verständlich machen.

Endlich würden auch die Verseifungsversuche mit konzentrierter Salzsäure für diese Formulierung sprechen.

Sodann passt diese Zusammensetzung auch in den Bereich der gefundenen Analysenzahlen.

F. Elektrolyse der Benzol-m-disulfosäure.

Hat die Behandlung der Benzol-p-disulfosäure mit anodischem Sauerstoff schon durch Brändlins Bearbeitung einigen Stoff geboten, der einer nähern Untersuchung wert war und deren Ergebnis durch meine neue Formulierung kein Abbruch getan wird, so war es von Interesse zu erfahren, wie sich die Benzol-m-disulfosäure bei einer elektrochemischen Oxydation verhalten werde.

1. Da bei der Herstellung der Benzol-p-disulfosäure der grössere Teil des Produktes benzol-m-disulfosaures Natrium war und auch dieser Teil der Weiterverarbeitung bis zur Trennung der Chloride unterzogen werden musste, so brauchte ich das niedriger schmelzende reine Chlorid nur zu verseifen und zur Elektrolyse zu bringen, um analog dem Verfahren mit der Parasäure die eventl. Oxydationsprodukte zu untersuchen.

2. Die Verseifung wurde gleich wie beim Chlorid der Benzol-p-disulfosäure im Bombenschüttelofen durchgeführt. Dabei genügte schon ein zweistündiges Schütteln bei 120° C. zur vollständigen Verseifung. Die dabei entstandene Salzsäure wurde auf dem Wasserbad durch wiederholtes Abdampfen vertrieben und aus der freien Benzol-m-disulfosäure durch Neutralisieren mit Ammoniumhydroxyd und mit Bariumhydroxyd das Ammonium resp. Bariumsalz hergestellt.

Ist schon das Natriumsalz der Metasäure leichter löslich als das der Parasäure, so hat auch das Ammoniumsalz den Charakter der grossen Löslichkeit der Metasäure-Abkömmlinge übernommen.

Das Bariumsalz wurde nur in kleinen Mengen hergestellt, um durch seine Analyse Kontrolle ausüben zu können. Elektrolysiert wurde ausschliesslich das Ammoniumsalz.

Die Analysen der Salze ergaben:

Bariumsalz.

0,2248 gr Substanz gaben 0,1390 gr $BaSO_4$

$C_6H_4(SO_3)_2Ba$ Ber. Ba 36,77 %
Gef. Ba 36,39 %

0,2086 gr Substanz gaben 0,2634 gr $BaSO_4$

$C_6H_4O_6S_2Ba$ Ber. S 17,17 %
Gef. S 17,34 %

Ammoniumsalz.

1,4978 gr Substanz brauchten 11,08 cm^3 HCl $\frac{n}{1}$

$C_6H_4(SO_3NH_4)_2$ Ber. NH_4 13,25 %
Gef. NH_4 13,36 %

0,2308 gr Substanz gaben 0,3941 gr $BaSO_4$

$C_6H_{12}O_6S_2N_2$ Ber. S 23,55 %
Gef. S 23,45 %

3. Die Elektrolysen aber brachten eine gewisse Enttäuschung, indem die ganze Säure glatt zu Kohlendioxyd, Wasser und Schwefelsäure abgebaut wurde, ohne die Möglichkeit der Isolierung eines charakteristischen Zwischenproduktes.

Auch Schonlau[1] hat bei der elektrochemischen Reduktion von Metanitrorhodanbenzol die Erfahrung gemacht, dass viel weniger interessante Produkte entstanden als mit Ortho- oder Para-Nitrorhodanbenzol.

Was bei meinen Elektrolysen der Benzol-m-disulfosäure anfangs etwas mehr erwarten liess, war die grundverschiedene Stromausnützung bei variierenden Stromdichten. Die Werte des erhaltenen Kohlendioxyds und der gefundenen Schwefelsäure fahren wild durcheinander, und es liess sich keinerlei Regelmässigkeit feststellen. Da aber auch bei den verschiedensten Stromdichten das zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure abgebaute Material samt dem zurückgebliebenen, unangegriffenen immer das Gewicht des angewandten Ammoniumsalzes ergaben, so waren die Hoffnungen auf neue Tatsachen bald dahin.

Die Tabelle gibt Aufschluss über die verschiedenen Elektrolysen mit ihren Resultaten. Ich führe nur je einen aus einer Anzahl von gleich durchgeführten Versuchen an, weil das Resultat bei gleichen Bedingungen meist gleich war, trotzdem auch Schwankungen zu beobachten waren.

[1] Diss. 1914, Basel.

Der Elektrolysierapparat war der früher Beschriebene. Der Elektrolyt war immer $^1/_{100}$ Mol., also 2,7425 gr benzol-m-disulfosaures Ammonium in 20 cm^3 Wasser.

Im ganzen wurden 22 solcher Elektrolysen ausgeführt.

No.	Stromdichte Amp. pro cm^2	Strommenge in Amp.-Minuten	Gefund. Meng. gr Kohlendioxyd	Prozente der Gesamtmenge	Gefund. Schwefelsäure	Prozente der Gesamtmenge
I	0,1	162	0,0715	2,708	0,2561	13,43
II	0,2	179	0,1061	4,11	0,1675	8,53
III	0,4	159	0,1702	6,45	0,0672	3,43
IV	0,8	149	0,2712	10,27	0,0349	1,78
V	0,4	300	0,7328	55,52	0,5900	60,15
VI	0,2	227	0,6874	52,08	0,6972	71,08
VII	0,2	577	0,9988	75,67	0,8281	84,43

Die Beobachtungen während der Elektrolyse waren immer dieselben: Rasches Gelbwerden des Elektrolyten, verbunden mit rasch zunehmender Leitfähigkeit, die bald ziemlich konstant blieb. Trotzdem der grösste Teil der angewandten Substanz als Kohlensäure und Schwefelsäure, oder als unverbrauchtes Ausgangsmaterial festgestellt wurde, konnte doch nach allen Elektrolysen das Vorhandensein von *Chinon* am Geruch einwandfrei konstatiert werden. Mit Ferrichlorid gekocht, konnte der Geruch als viel intensiver wahrgenommen werden.

Leider reichten die zusammengenommenen Elektrolyten nicht, um soviel von diesem Produkt zu erhalten, dass eine Kontrolle des Schmelzpunktes möglich gewesen wäre.

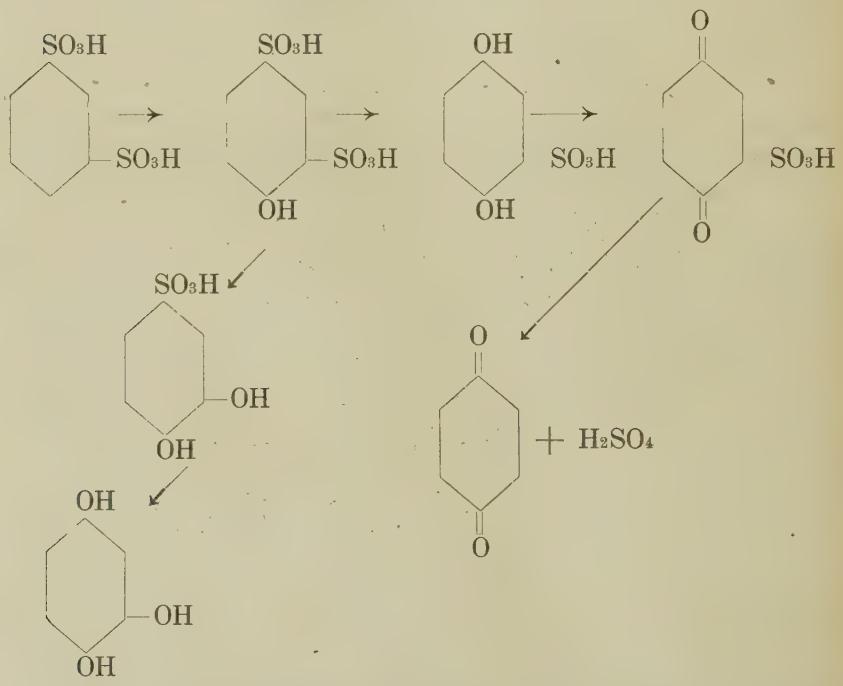
Da ausserdem im gelblichen Elektrolyten Brenzcatechin resp. Brenzcatechinsulfosäure, die sich durch intensive Grünfärbung kund tat, als sicher vorhanden angenommen werden darf, war auch hier Hydroxylierung als Oxydationswirkung erwiesen.

4. Es ist nun nicht wahrscheinlich, dass sofort zwei Hydroxylgruppen eintreten und gleichzeitig beide Sulfogruppen abgespalten werden. Obschon in keinem mir bis jetzt bekannten Falle das Mono-oxybenzol-derivat isoliert werden konnte, so lässt sich doch seine primäre Bildung vermuten.

Den Beweis kann man also nicht direkt, sondern nur indirekt und vielleicht anfechtbar erbringen, indem man diese hypothetische erste Stufe auf rein chemischem Weg synthetisch herstellt, der Elektrolyse unter gleichen Bedingungen unterwirft, und wenn die nächsten Oxydationsprodukte dieselben sind, wenn event. sogar der ganze Verlauf mit denselben Endprodukten so vor sich geht wie vorher, den Beweis als erbracht betrachtet.

Diese Ueberlegungen waren die Veranlassung zu meinen Versuchen über die Benzol-p-disulfosäure und ich glaube dort bewiesen zu haben, dass die angegebene erste Stufe nicht die erwartete Phenol-p-disulfosäure war. Das soll aber nicht die Möglichkeit einer solchen Stufe für sämtliche elektrochemisch oxydierten Substanzen ausschliessen, zumal das Elektrolysenergebnis ein ganz anderes war, ja sogar für die Elektrolysen der Benzol-m-disulfosäure direkt eine Stütze werden konnte.

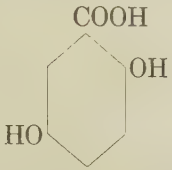
5. Ich komme also dazu, für die elektrochemische Oxydation der Benzol-m-disulfosäure, besser für deren Verlauf, folgende Reihe aufzustellen:



Brenzcatechinsulfosäure glaube ich mit Hilfe der Ferrichloridreaktion nachgewiesen zu haben. Ob daraus Oxyhydrochinon entstanden ist, lässt sich nur daraus schliessen, dass sich bei der Aufarbeitung auf dem Wasserbad humusartige Substanzen zeigten, die zu dieser Hypothese berechtigen, da F. Ackermann[1] bei der elektrochemischen Oxydation von Oxyhydrochinon auch solchen humusartigen Substanzen begegnete.

[1] Diss. 1918, Basel.

Für die Erklärung des Chinongeruches scheint auch die angegebene Reihe am einfachsten zu sein; denn da die Hydrochinoncarbonsäure



nach Fr. Fichter und Uhl[1] bei der elektrochemischen Oxydation Kohlendioxyd abspaltet und in Hydrochinon übergeht, infolge hoher Anodentemperatur, so liesse sich dasselbe für eine Hydrochinonsulfosäure als Parallelverlauf auch annehmen.

Das Interessante und Neue beim Verlauf dieser Elektrolyse ist die Tatsache, dass durch energische elektrochemische Oxydation eine Sulfogruppe durch eine Hydroxylgruppe verdrängt wird.

G. Elektrolyse der Phenol-2,4-disulfosäure.

Ist meine Hypothese, welche die Phenol-2,4-disulfosäure als erste Oxdationsstufe annimmt, richtig, so muss die elektrochemische Oxydation dieser Säure zum gänzlichen Abbau führen, unter Freiwerden von Schwefelsäure und Auftreten der Brenzcatechin-Ferrichlorid-Farbreaktion.

1. Herstellung der Phenol-2,4-disulfosäure.

Zu dieser Synthese benützte ich die Angaben in Beilsteins[2] Handbuch und verfuhr wie folgt:

1 Teil Phenol wird mit 4 Teilen eines Gemisches gleicher Teile rauchender und konzentrierter Schwefelsäure gelinde auf dem Wasserbad erhitzt, bis Schwefeldioxyd auftritt. Das Gemisch wird nun mit Wasser verdünnt und mit Bariumhydroxyd gesättigt. Aus der filtrierten Lösung kristallisiert beim Stehen disulfosaures Barium aus. Die freie Säure kristallisiert in warzig gruppierten Nadeln und ist zerfliesslich.

Daraus wurde durch Neutralisation mit Ammoniumhydroxyd das Ammoniumsalz hergestellt. Nach Kontrollanalysen wurde dieses Salz der elektrochemischen Oxydation unterworfen.

2. Diese *Elektrolysen* verliefen so, wie auf Grund meiner Hypothese vorauszusehen war.

[1] Helv. III 22 (1920).
[2] Beilstein II, 833.

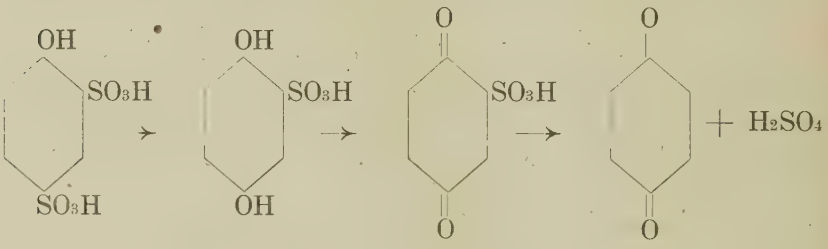
No.	Stromdichte Amp. pro cm^2	Strommenge Amp. Min.	Gefundenes Kohlendioxyd	% Kohlenstoff	Gefundenes Bariumsulfat	% Schwefelsäure
I	0,2	590	1,3887	52,6	4,1596	89,1
II	0,4	576	1,7316	54,2	4,3603	93,4

Bei vollständigem Abbau konnten Schwefelsäure als Bariumsulfat den Maximalwert von 4,9685 gr gleich 1,9615 gr freie Schwefelsäure und Kohlendioxyd einen Maximalwert von 2,6403 gr erreichen.

Der Elektrolysierapparat war derselbe wie bei den vorhergegangenen Elektrolysen.

Der Elektrolyt bestand aus 2,8825 gr phenol-2-4-disulfosaurem Ammonium in 20 cm^3 Wasser.

Da also die Elektrolysen die Erwartungen vollkommen erfüllten, so kann ich den Beweis für die angegebene Oxydationsreihe der Benzol-m-disulfosäure als erbracht betrachten.



Zusammenstellung.

1. Die Herstellung der bis jetzt *unbekannten Phenol-p-disulfosäure*, das hypothetische erste Zwischenprodukt bei der elektrochemischen Oxydation der Benzol-p-disulfosäure wird angestrebt.

   Es werden *zwei Pläne* zur Erreichung dieses Zieles ausführlich besprochen und teilweise durchgeführt.
2. Der erste Plan muss aufgegeben werden, weil die Synthese der Nitrobenzol-p-disulfosäure nach D. R. P. 77192 nicht gelingt.

   Es wird nachgewiesen, *dass das Patent auf einem Irrtum beruht. Das wirkliche Produkt Phenolnitrosulfosäure* wird in Form von Salzen *isoliert* und *analysiert.*
3. Es werden analoge Reaktionen in der bereits vorhandenen Literatur gefunden und dadurch der *Verlauf erklärt.* Bei der *Behandlung der Chlornitrobenzolsulfosäure mit* ***neutralem,*** *aber alkalisch reagierendem Ammonium- und Natriumsulfit* entsteht ***nicht*** *Nitrobenzol-p-disulfosäure,* ***sondern*** *Phenolnitrosulfosäure.* Bei der Behandlung mit *Natrium****bi****sulfit* entsteht infolge der reduzierenden Eigenschaften des Bisulfites die ***Amino****phenolsulfosäure,* was durch *Analysen belegt wird.*
4. Dagegen gelingt es, von Metanilsäure ausgehend, die *Anilindisulfosäure* und durch *Diazotieren* und *Verkochen* der letztern die *Phenol-p-disulfosäure zum ersten Male* herzustellen.
5. Die neue *Säure,* sowie ihre *Barium-* und *Ammoniumsalze* werden *beschrieben* und *analysiert.*
6. Es wird gezeigt, dass die *Phenol-p-disulfosäure* gegen *Schwefelsäure* derart *empfindlich* ist, dass sie *schon in der Kälte verkohlt,* dass also auf diesem Weg kein Sulfon der Tetrasulfosäure dargestellt werden kann.
7. Das *phenol-p-disulfosaure Ammonium* wird *elektrochemisch oxydiert,* wobei die Säure unter Auftreten von *Brenzcatechin-Abkömmlingen völlig zu Kohlendioxyd* und *Schwefelsäure* oxydiert wird.
8. Da die *Phenol-p-disulfosäure* also ***nicht*** zum *Bründlin'schen Produkt führt,* werden die Versuche Brändlins wiederholt. Die *Benzol-p-* und *Benzol-m-disulfosäuren* werden *hergestellt* und in Form ihrer Chloride von einander getrennt.

9. Die *Elektrolysen des benzol-p-disulfosauren Ammoniums bestätigen das Vorhandensein des Brändlin'schen Produktes*, was durch *Analysen belegt wird.*
10. Es wird nachgewiesen, dass dieser Körper aber ***keine Phenolhydroxyle*** enthält, dass also die *Brändlin'sche Konstitutionsformel* auf einem *Irrtum beruht.*
11. Da die neue *Formulierung* sich von der Brändlin'schen nur durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, kann nicht durch Analysen, sondern nur durch *Reaktionsversuche* ihre *Konstitution* gegenüber der *Brändlin'schen Formel* belegt werden. Die Säure wird als *neutraler Schwefelsäureester der 2,2'-Dioxydiphenyl-3,6,3',6', Tetrasulfosäure aufgefasst;* als *Ester erleidet sie beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr Verseifung.*
12. Die *Benzol-m-disulfosäure*, ihre *Barium-* und *Ammoniumsalze* werden *hergestellt* und *analysiert.*
13. Das *benzol-m-disulfosaure Ammonium* wird *elektrochemisch oxydiert*, wobei die Säure unter *Auftreten von Brenzcatechin-Abkömmlingen* und von *Chinon völlig zu Schwefelsäure* und *Kohlendioxyd abgebaut wird.* Als *neu* wird dabei gezeigt, dass durch *elektrochemische Oxydation eine Sulfogruppe durch eine Hydroxylgruppe verdrängt* werden kann.
14. Die *hypothetische erste Oxydationsstufe* der *benzol-m-disulfosäure*, die *Phenol-2-4-disulfosäure* wird *hergestellt* und *analysiert*, sodann *elektrolysiert*, wobei sie unter *Auftreten von Brenzcatechinderivaten* und *Chinon völlig* zu *Schwefelsäure*, *Kohlendioxyd* und *Wasser abgebaut* wird, womit die aufgestellte Oxydationsreihe bewiesen wird.

Vita.

Ich, Ernst Richard Hallauer, von Basel, wurde am 26. November 1892 in Schaffhausen geboren, als Sohn von Dr. Richard Hallauer, Lehrer an der Töchterschule und dessen Gattin Elisabeth geb. Schlatter.

Ich besuchte die Primarschule in Basel, dann das untere Gymnasium und die obere Realschule, wo ich am 1. Oktober 1912 die Maturitätsprüfung bestand.

Seither widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel. Im Frühjahr 1916 und im Wintersemester 1916/17 bestand ich die beiden Vorexamina. Im Wintersemester 1917/18 führte ich unter Leitung von Herrn Prof. Fichter eine Analyse der Kapuzinerbergquelle zu Rheinfelden aus und begann im Sommer 1918 unter gleicher Leitung die Ausarbeitung der vorliegenden Dissertation, die ich im Winter 1919/20 abschloss.

Der Verlauf meines Studiums wurde durch ausserordentlich viel Militärdienst stark beeinträchtigt.

Ich besuchte während meiner Studienzeit die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Fichter, Rupe, Hagenbach, Schmid, Kreis, Veillon, Zickendraht, Preiswerk, A. L. Bernoulli. Ausserdem hatte ich Gelegenheit, während 3 Semestern als Assistent bei Herrn Prof. v. Bunge im physiologisch-chemischen Laboratorium wissenschaftlich zu arbeiten.

Allen diesen Herren spreche ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus, insbesondere Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, für seine mannigfachen Belehrungen und Anregungen bei der Ausführung meiner Arbeiten.